

УДК 541.183 : 530.145

## ПРОСТЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУБАЗОТНЫХ ТЕМПЕРАТУР В ОБЛАСТИ 77–50 И 50–35 К

В. С. Парбузин, В. А. Яковлев

(кафедра физической химии; e-mail: vsp@physch.chem.msu.su)

Описаны два лабораторных метода и конструкция криостатов для получения температур ниже точки кипения жидкого азота: откачкой паров жидкого азота или эвтектики  $N_2-O_2$  (область 77–50 К) и методом адиабатической десорбции водорода (область 50–35 К).

В течение многих лет в ходе исследований криогенной адсорбции изотопов и спин-изомеров водорода мы применяем достаточно простые и дешевые методы получения низких температур в интервале 77–35 К, используя только обычные лабораторные возможности: криостаты из стекла, жидкий азот и форвакуумные насосы [1]. Такой подход особо актуален в теперешней ситуации острого дефицита ресурсов и резкого повышения стоимости жидкого гелия.

В настоящей публикации описаны усовершенствованные варианты криостатов и методик, апробированные в лаборатории стабильных изотопов при выполнении большого числа дипломных и аспирантских работ.

### Область температур 77–50 К

Исходя из однозначной зависимости  $P = f(T)$ , легко регулировать температуру  $T$ , задавая равновесное давление  $P$  над зеркалом жидкого хладагента в герметизированном

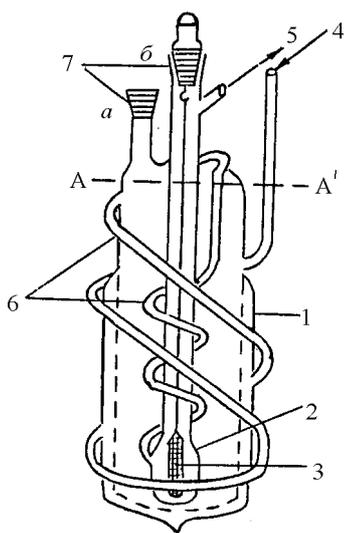


Рис. 1. Схема криостата для температур 77–50 К: 1 – внутренний дьюаровский сосуд; 2 – адсорбционная ячейка; 3 – корзиночка с исследуемым сорбентом; 4, 5 – вход и выход циркулирующего газа; 6 – наружная спираль; 7a – стандартный шлиф N14 для заливки азота и откачки его паров; 7б – шлиф для смены сорбента и ввода термопары (на схеме не показана); А–А' – уровень жидкого азота в наружном сосуде Дьюара

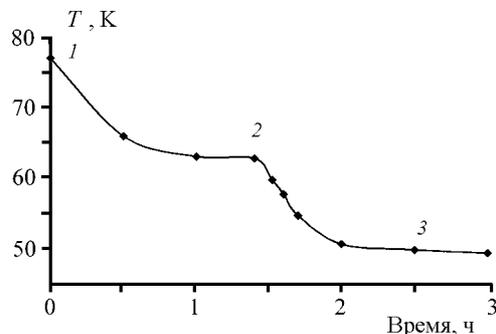


Рис. 2. Ход температуры при откачке азота: 1 – жидкий азот (77,3 К); 2 – тройная точка азота (63,2 К); 3 – твердый азот (50 К)

сосуде Дьюара. Для этих целей пригодны либо чистый азот, либо эвтектическая смесь азота с кислородом в объемном соотношении 1:6 [2]. Обе системы обеспечивают при использовании лабораторного форвакуумного насоса типа ВН-461 предельную температуру около 50 К. Однако каждая из систем обладает определенными преимуществами и недостатками. Откачка паров азота проще и безопаснее в реализации, однако ниже тройной точки (63,2 К) резко ухудшается теплопередача от твердого азота к охлаждаемому объекту. Применение смеси  $N_2-O_2$ , помимо необходимости получения жидкого кислорода (например, ожижением баллонного  $O_2$  жидким азотом), сопряжена с обязательным условием использования в форнасосе только негорючего силиконового вакуумного масла. Однако эта система обладает большим преимуществом по сравнению с азотом, так как эвтектика не замерзает вплоть до 50 К и тем самым обеспечивается хороший теплообмен в жидкой среде. Это бывает очень важно при экспериментах с протоком или циркулирующей газом.

На рис. 1 изображено устройство простого стеклянного криостата, предназначенного для получения температур в области 77–50 К. Жидкий азот заливают во внутренний дьюаровский сосуд, который герметизируют и начинают откачку. На рис. 2 для примера показан ход температуры во времени при откачке паров азота.

Температуру в криостате регулируют с помощью мембранного регулятора (рис. 3), задавая в опорной емкости желаемое давление откачки от атмосферного до нескольких мм рт. ст., которое поддерживается тонкой и

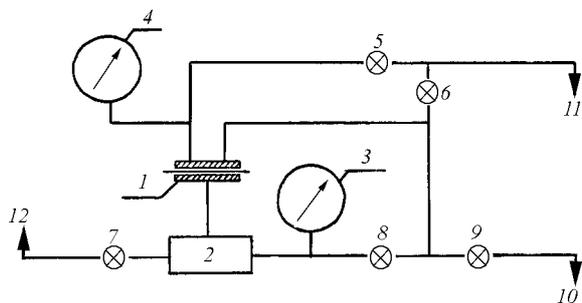


Рис. 3. Схема мембранного регулятора давления откачки: 1 – регулировочная мембрана из лавсановой пленки; 2 – емкость для задания опорного давления; 3, 4 – образцовые вакуумметры; 5–9 – вакуумные вентили; 10 – вакуум; 11 – откачиваемая емкость; 12 – атмосфера

чувствительной мембраной, что обеспечивает точность поддержания температуры не хуже  $\pm 0,05$  К.

Если применить высокопроизводительные высоковакуумные насосы и вести откачку через трубопроводы большого сечения, можно еще более снизить температуру. Однако в этом случае система становится чересчур громоздкой и дорогостоящей и метод теряет свою привлекательность.

### Область температур 50–35 К

Для дальнейшего продвижения в область криогенных температур нами был использован каскадный метод: сначала откачкой азота получали температуру 50 К, затем опускались до 35 К с помощью метода адиабатической десорбции Симона, разработанного им для достижения гелиевых температур [3]. Мы применили этот метод для водорода в существенно упрощенном и усовершенствованном варианте. Принцип метода и устройство нашего стеклянного (марки «молибден») криостата представлены на рис. 4.

Охлаждаемый объект 1 (адсорбционная ячейка) находится в массе непылящего гранулированного противогазового угля 2 (вес 75 г), помещенного в сетку из латунной проволоки 3, что обеспечивает всесторонний доступ газа к сорбенту и способствует ускорению процессов адсорбции–десорбции.

Сорбент отделен от окружающей среды вакуумной оболочкой 4, которая в процессе адсорбции на угле заполняется теплообменным газом – дейтерием при давлении  $\sim 3$  мм рт. ст. (применение  $D_2$  вместо  $H_2$  обеспечивает в адиабатической оболочке более глубокий вакуум – до  $10^{-5}$  мм рт. ст.). Перед началом десорбции оболочку вакуумируют при помощи ампулы объемом  $100\text{ см}^3$  с цеолитом NaA, погружаемой в жидкий азот (на схеме не показана). Ампула припаяна к оболочке напрямую, без каких-либо кранов. Применение стационарного цеолитного насоса позволяет избавиться от громоздких деталей высоковакуумной аппаратуры, исключить источники течей и обеспечить быструю изоляцию от окружающей среды. Для улучшения теплоизоляции внутренняя оболочка 4 посеребрена. В некоторых опытах криостат снаружи охла-

дали жидким азотом, для чего использовали высокий дьюаровский сосуд (на схеме не показан). Это позволяло несколько сократить время достижения криогенных температур.

Хладагентом служил жидкий азот, который заливали в дьюаровский сосуд 5. Контроль за ходом температуры в адсорбционной ячейке и в откачиваемом сосуде Дьюара осуществляли двумя термомпарами медь–константан.

*Параметры криостата:* объем охлаждаемой ячейки  $11,2\text{ см}^3$ , объем адиабатической оболочки с углем  $250\text{ см}^3$ , объем сосуда Дьюара с жидким азотом  $1000\text{ см}^3$ , высота криогенной части криостата 43 см.

Перед работой сорбенты в течение 6 ч подвергали предварительному вакуумированию при давлении 0,01 мм рт. ст. и температуре  $300^\circ$  (уголь) и  $360^\circ$  (цеолит).

### Порядок работы на криостате:

Активированный уголь приводили в контакт с чистым водородом из баллона со сжатым газом. Криостат заливали жидким азотом. Через оболочку с теплообменным газом происходило охлаждение угля и отвод выделяющейся теплоты адсорбции. Как описано выше, температуру в криостате понижали откачкой паров сначала жидкого, а

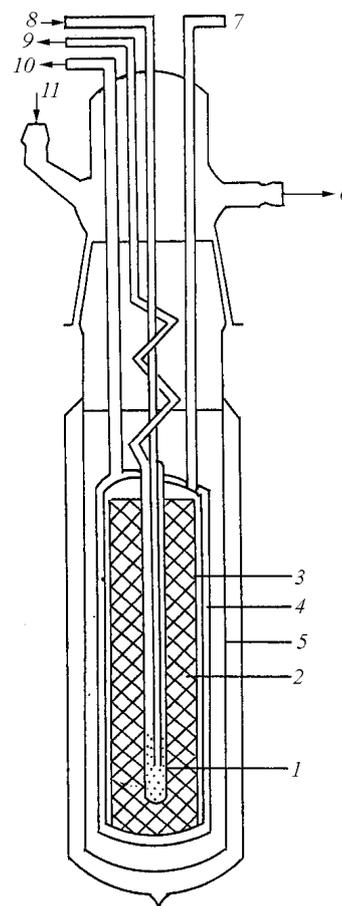


Рис. 4. Схема десорбционного криостата для температур 50–35 К: 1 – рабочий объем ( адсорбционная ячейка); 2 – активированный уголь; 3 – корзина из латунной сетки; 4 – адиабатическая оболочка; 5 – сосуд Дьюара; 6 – вакуум; 7 – напуск и откачка водорода; 8, 9 – циркулирующий газ; 10 – ампула с цеолитом; 11 – заливка азота, закрывается пробкой – шлифом Ж14

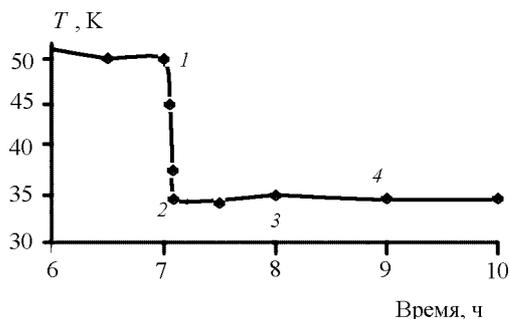


Рис. 5. Ход температуры при десорбционном охлаждении: 1 – начало десорбции водорода с угля при 50 К; 2–3 – постепенный подъем от 34,5 до 35 К; 4 – стабильная рабочая температура 35 К

затем твердого азота. В процессе охлаждения поддерживали равновесное давление адсорбции  $H_2$  (~1,7 атм). По достижении температуры 49–50 К создавали адиабатическую оболочку и через 30 мин приступали к откачке водорода из угля с помощью второго форвакуумного насоса. Уже при понижении давления до атмосферного температура падала на 2–3° градуса, а дальнейшая откачка приводила к понижению температуры до 34,5–35 К. Затем температура медленно повышалась, скорее всего, из-за выделения теплоты *орто-пара*-конверсии  $H_2$ . Термостатирование с точностью не хуже  $\pm 0,1$  осуществляли с помощью мембранного регулятора (рис. 3), задавая давление откачки в опорной емкости.

Ход температуры во времени на второй (десорбционной) стадии показан на рис. 5. Видно, что устойчивая температура (35 К) достигается через 7–7,5 ч после начала опыта и может в течение 3–4 ч поддерживаться на этом уровне. Для быстрого подъема температуры откачку прекращали, в активированный уголь напускали немного теплого водорода, после чего продолжали работу на новом уровне температуры (обычно 40 и 45 К). Запаса холода хватало для нескольких часов исследований при периодической циркуляции теплого (295 К) газа.

По нашим данным, относительное понижение температуры, достигаемое в нашей системе при начальных температурах 77–50 К и начальном давлении водорода 1200–1300 мм рт. ст., составляет в среднем 0,7 [1], так что с помощью двухступенчатой схемы можно было бы опуститься до  $35 \cdot 0,7 = 24,5$  К. Вероятно, для реализации такой схемы более предпочтительно использование металлического криостата.

В заключение отметим, что вариант с откачкой азота достаточно прост в реализации, чтобы его можно было использовать даже в учебной работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парбузин В.С., Яковлев В.А. Десорбционный криостат для температур до 35К. Деп. ВИНТИ. № 809 от 23.03.75.
2. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения. М., 1963. С. 227.
3. Simon F. // Physik. Z. 1926. 37. S. 790.

Поступила в редакцию 21.02.01